Beiträge zur Kenntnis der Schwefligsäureester

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. **Erich Blanke**
aus Frankfurt (Oder)

Referent: Prof. Dr. phil. F. Straus
Korreferent: Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. O. Ruff

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Februar 1931

Erscheint auch in: „J. Liebigs Annalen der Chemie"
Bd. 485, Heft 3, S. 258—283.

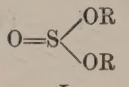
Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit
gewidmet

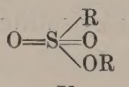
R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

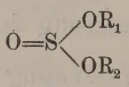
Inhaltsverzeichnis

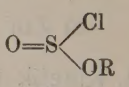
	Seite	Exp. (7)
I. Darstellung von Estern der schwefligen Säure		
a) Methansulfonsäuremethylester	2	(19)
b) Einfache Dialkylsulfite	2	(16)
c) Chlorsulfinsäureester	3	(15)
d) Gemischte Dialkylsulfite	4	(18)
e) Zur Umesterung der Dialkylsulfite	4	(19)
II. Kinetik der Verseifung		
a) Verseifung des Methansulfonsäuremethylesters	5	(20)
b) Verseifung des Dimethylsulfits	7	(21)
III. Präparative Anwendung der Schwefligsäureester		
a) Alkylierung von aromatischen und aliphatischen Hydroxylverbindungen	10	(23)
b) Reaktionen am Stickstoff		
1. Einwirkung auf Anilin	11	(24)
2. Umlagerung der Dialkylsulfite in Derivate der Alkylsulfonsäureester	12	(25)

Den beiden Formeln der schwefligen Säure, der symmetrischen Form mit 4-wertigem Schwefel und der unsymmetrischen Form mit 6-wertigem Schwefel, entsprechen als Alkyl-Derivate die Dialkyl-sulfite (I) und die Alkylsulfonsäureester (II)[1].


I


II


III


IV

Für die *unsymmetrischen Ester* ist nur der Methansulfonsäure-methylester als Beispiel benutzt worden. Der Ester ist aus dem Silbersalz der Methansulfonsäure und Jodmethyl in guter Ausbeute zu gewinnen, während die früher beschriebene Darstellung aus dem Silbersulfit nur sehr geringe Ausbeuten liefert.

Zur Darstellung der *symmetrischen Ester*, die hauptsächlich Gegenstand dieser Untersuchung sind, wird der Umsatz von Thionylchlorid mit Alkoholen benutzt. Die Reaktion verläuft über das Halbchlorid IV, in zwei Stufen.

---

[1]) Neben anderen Autoren haben sich hauptsächlich Carius, A. **106**, 291 (1858); A. **109**, 1 (1859); A. **110**, 209 (1859); A. Rosenheim, B. **31**, 405 (1898). **38**, 1298 (1905); A. Arbusow, C. **1909**, II, 6784, mit der Untersuchung von Alkylsulfonestern und Dialkylsulfiten beschäftigt; die Molekular-Refraktionen sind von Strecker und Spitaler, B. **59**, 1754 (1926), bestimmt worden, die Absorptionsspektren von K. Schaefer, Z. Ang. **104**, 212 (1918). Aromatische Sulfite hat M. Richter, B. **49**, 2339 (1916) beschrieben. Ester mehrwertiger Alkohole R. Majima und H. Simanuki, C. **1927**, I, 2415 und gemischte Ester (III); Bourgeois und Van de Casteele, Bull. Soc. chim. Belg. **36**. 149 (1927); C. **1927**, I, 2980.

Die von den früheren Bearbeitern des Gebietes für diesen Umsatz gewählten Reaktionsbedingungen sind aber wenig geeignet. Arbusow[1]) hat eine Vorschrift angegeben, nach der Alkohol in das siedende Thionylchlorid getropft wird und die beim Diäthylsulfit eine Ausbeute von etwa 25% liefert. Diese Bedingungen sind extrem ungünstig, denn der in der 1. Stufe gebildete Chlorsulfin-säure-ester (IV) ist wenig beständig und zerfällt bei höherer Temperatur in Chloralkyl und Schwefeldioxyd. Diese störende Nebenreaktion wird vermieden, wenn man durch überschüssigen Alkohol dafür sorgt, daß der gebildete Chlorsulfin-säure-ester sich sofort weiter zum neutralen Ester umsetzen kann.

Der Umsatz von Natriumalkoholat in Alkohol mit Thionylchlorid ist weniger empfehlenswert. Die Ausbeuten sind gering, da bereits gebildeter Ester sich mit noch vorhandenem Natriumalkoholat weiter unter Ätherbildung umsetzt.

$$O:S(OR)_2 + NaOR = R.O.R + O:S(OR)(ONa).$$

Bessere Ausbeuten werden erreicht, wenn man auf alkoholfreies Natriumalkoholat unter einem indifferenten Lösungsmittel Thionylchlorid einwirken läßt. Dieses etwas umständliche Verfahren lohnt sich nur in wenigen Fällen; so ist z. B. das von M. Richter nicht rein isolierte Diphenylsulfit von uns aus Natriumphenolat dargestellt und genau charakterisiert worden.

Aus den obenstehenden Erwägungen über den Umsatz von Thionychlorid mit Alkoholen ergeben sich dann auch ohne weiteres die günstigen Bedingungen für die Darstellung der Halbchloride oder Chlorsulfinsäure-Methyl- und Äthylester (IV), um die sich unter anderen A. Stähler und Bourgeois und Van de Casteele vergeblich bemüht hatten. Man erhält diese Esterchloride durch Eintropfen von 1 Mol. Alkohol in ein Mol. stark gekühltes Thionylchlorid, unter Bedingungen, die im Versuchsteil angegeben sind.

Diese Halbchloride können in *gemischte Ester*, z. B. in das bisher unbekannte Methyl-äthyl-sulfit III überführt werden. Die Reindarstellung gelingt aber nur, wenn man das Halbchlorid in Schwefelkohlenstoff genau mit der berech-

---

[1]) C. 1909, II, 685.

neten Menge des anderen Alkohols umsetzt und die entstehende Salzsäure durch Pyridin bindet.

Die Festlegung einer sicheren Methode zur Darstellung von gemischten Estern erschien notwendig, da für diese Ester als Endglied der Reihe:

$$O:S.R_1.R_2; \qquad O:S.OR_1.R_2; \qquad O:S.OR_1.OR_2$$

ein gewisses theoretisches Interesse besteht. H. Phillips[1]) hat die Sulfoxyde und die Sulfin-säure-ester mit verschiedenen Alkylen in die optisch aktiven Formen zerlegen können. Seine Überlegungen lassen sich auf die gemischten Ester der schwefeligen Säure übertragen und machen die Existenz zweier enantiomorpher Formen auch hier wahrscheinlich, denn es ist wohl kaum anzunehmen, daß die von H. Phillips und S. Sugden als *semipolar* bezeichnete Schwefel-Sauerstoffbindung nach Ersatz auch des zweiten Alkyls durch Alkoxyl grundlegend verändert wird. Mit der Untersuchung der Schwefligsäureester in dieser Richtung ist aber noch nicht begonnen worden.

Eine Isolierung des Methyl-äthyl-sulfits beim Umsatz von z. B. Chlorsulfinsäure-äthylester mit Methylalkohol allein ohne Bindung des gebildeten Chlorwasserstoffs ist nicht möglich. Es entsteht ein Gemisch von Dimethylsulfit, Diäthylsulfit und Methyl-äthyl-sulfit, das durch Destillation nicht zu trennen ist. Das Entstehen dieses Gemisches wird durch die sehr leicht erfolgende *Umesterung der Schwefligsäureester* nach folgender Gleichung verständlich:

$$O:S(OR)_2 + 2R'.OH \rightleftarrows O:S(OR')_2 + 2R.OH.$$

Diese Umesterung verläuft sehr glatt in saurer Lösung[2]); bei völligem Ausschluß von Säure, einschließlich etwa gebildeter schwefliger Säure, scheint die Reaktion nicht einzutreten. Die Umesterung scheint auch mit mehrwertigen Alkoholen, z. B. Mannit, zu erfolgen.

Bemerkenswert ist die *Temperaturbeständigkeit der Schwefligsäureester*, die sich schon darin zeigt, daß bis zum Propylester eine Destillation bei Normaldruck ohne Zersetzung möglich ist. Die dem Zerfall der Chlorsulfinester in Chloralkyl und Schwefeldioxyd entsprechende Spaltung in Dialkyläther und Schwefeldioxyd tritt auch nach 24stündigem

[1]) Soc. **1925**, 2552; 1926, 2079.
[2]) Vgl. A. **485**, 283 (1931).

Kochen unter Rückfluß nicht ein. Beim n-Propylsulfit wurde nach dieser Behandlung außer dem regenierten Ester noch eine geringe Menge Propylalkohol isoliert. Wir möchten die Alkoholbildung auf den folgenden Zerfall zurückführen:

$$(C_3H_7O)_2SO \longrightarrow C_3H_6 + (HO)C_3H_7O)SO \longrightarrow SO_2 + C_3H_7OH.$$

Die Reaktion entspricht der relativ leicht erfolgenden Zersetzung der Dialkylsulfate bei höherer Temperatur nach J. U. Nef[1]). Eine zweite Erklärungsmöglichkeit durch Annahme einer partiellen Verseifung infolge Zutritt geringer Wassermengen möchten wir ablehnen, da einmal die gewählten Reaktionsbedingungen das Eindringen von Wasser weitgehend ausschließen und weiter auch die später erwähnten Beobachtungen bei der Verseifung der Dialkylsulfite durch reines Wasser nicht dafür sprechen.

Widersprechend sind zum Teil die bisherigen Angaben in der Literatur über das Verhalten *der Dialkylsulfite gegenüber Wasser* und wäßrigen Alkalilösungen.

Nach Rosenheim und Mitarbeitern sollen die Dialkylsulfite in alkalischer Lösung sehr langsam verseift werden und weiter soll sich außer dem zu erwartenden Alkalisulfit noch alkylsulfonsaures Alkali in geringer Menge bilden. Arbusow konnte die Angaben von Rosenheim über die schwere Verseifbarkeit nicht bestätigen und kam auch zu der einschränkenden Feststellung, daß die Bildung von sulfonsauren Salzen nur beobachtet wird, wenn die Aufarbeitung der Verseifungsprodukte erst nach längerer Zeit (etwa 3 Wochen) erfolgt. H. Baggesgaard-Rasmussen[2]) hat die alkalische Verseifung des Diäthylsulfits bei 70° quantitativ verfolgt. Wenn auch die gewählte Temperatur einen direkten Vergleich mit anderen kinetischen Verseifungsstudien, die fast allgemein bei 25° als Normaltemperatur durchgeführt sind, nicht zuläßt, so geht aber doch aus den Messungen genügend hervor, daß vor einer ausgesprochen schweren Verseifbarkeit durch Alkali im Sinne von Rosenheim nicht die Rede sein kann. Die Bildung von alkylsulfonsaurem Alkali als anormalem Produkt der Verseifung erfolgt nach H. Baggesgaard-Rasmussen so, daß im Laufe der Reaktion noch vorhandenes Dialkylsulfit auf bereits gebildetes Alkalisulfit alkylierend einwirkt.

Die Kinetik der Verseifung von Estern der schwefligen Säure ist von uns eingehend untersucht worden. Bei einer

---

[1]) A. **318**, 43 (1901).

[2]) B. **52**, 1069 (1919).

Versuchstemperatur von 25° wurden Dimethylsulfit und Methansulfonsäure-methylester auf ihre Verseifbarkeit durch *Wasser*, *Alkali* und *Säuren* geprüft.

Die Ergebnisse beim *Methansulfon-säure-methyl-ester*, als dem Ester einer einbasischen Säure, sollen als die einfacheren vorangestellt werden.

Die *Verseifung* des Esters in *reinem Wasser* läßt sich durch die Gleichung für monomolekulare Reaktionen darstellen; für die Reaktionskonstante ergibt sich der Wert $k_1 = 2.98.10^{-4}$. Aus der Gültigkeit der Gleichung

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a - x}$$

folgt bereits, daß die Wasserverseifung durch H-Ionen nicht katalysiert wird, da andernfalls durch die während der Reaktion entstehende starke Methansulfonsäure eine Autokatalase der Reaktion sich bemerkbar gemacht hätte. Die Nachprüfung der Verseifung in *salzsaurer Lösung* mit einer vielfach größeren Esterkonzentration liefert wieder nur den Wert $k_1 = 3.01.10^{-4}$, der mit dem für die Verseifung durch reines Wasser gefundenen Wert unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Versuchsfehler sehr gut übereinstimmt.

Bei der Verseifung des Methansulfonsäure-methylesters in *alkalischer Lösung* läßt sich die festgestellte Wasserverseifung neben der Verseifung durch OH'-Ionen nicht vernachlässigen[1]); den Grund dafür liefert die folgende Überlegung:

Wenn a die Anfangskonzentration des Esters, b die Anfangskonzentration an Hydroxyl-Ionen, k_1 die Konstante der Wasserverseifung und k_2 die der reinen Hydroxyl-Verseifung ist, so gilt für die Verseifung in alkalischer Lösung:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) + k_2 (a - x)(b - x). \tag{1}$$

Wird zur Darstellung der Verseifung die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x)(b - x) \tag{2}$$

[1]) Vgl. dazu die Darlegungen von R. Wegscheider für die Verseifung der Benzolsulfosäureester; R. Wegscheider und Furcht, M. 23, 1100 (1902); A. Praetorius, M. 26, 1 (1904).

benutzt, verliert der Proportionalitäts-Faktor k seine Bedeutung als Reaktionskonstante. Denn aus beiden Geschwindigkeitsgleichungen folgt:

$$k(b - x) = k_1 + k_2(b - x)$$

$$k = k_2 + \frac{k_1}{b - x},$$

d. h. die für eine rein dimolekulare Reaktion berechneten Werte von k zeigen einen Gang. Sie müssen mit fortschreitender Reaktion, also fallender Hydroxylkonzentration, stetig ansteigen.

Dieser Gang ergibt sich tatsächlich, wenn zur Auswertung der experimentell gefundenen Zahlen die sich durch Integration von Gleichung (2) ergebende Gleichung

$$k = \frac{1}{(b - a)\,t} \cdot \ln \frac{(b - x)\,a}{(a - x)\,b} \tag{3}$$

benutzt wird.

Die Verwertung der genaueren Differentialgleichung (1) bietet gewisse Schwierigkeiten, die aber rein rechnerisch sind. Ihre Integration liefert:

$$k_1 + k_2(b - a) = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{[k_1 + k_2(b - x)]\,a}{(k_1 + k_2\,b)(a - x)} \cdot \tag{4}$$

Die Gleichung ist in bezug auf k_2 transzendent, k_2 kann also nur durch Näherungsverfahren ermittelt werden; da k_1 bekannt ist und man k_2 größenordnungsmäßig schätzen kann ($k_2 < k$), ist das Rechnungsverfahren relativ einfach.

Auf die Konzentration $OH' = 1$ bezogen, ergibt sich als Mittelwert von zwei Versuchsreihen für die Konstante der alkalischen Verseifung des Methansulfonsäure-methylesters $k_2 = 2{,}89 \cdot 10^{-2}$.

Bei der Verseifung des *Dimethylsulfits* tritt die eben beim Methansulfonester beschriebene Komplikation durch die Nebenreaktion der Wasserverseifung nicht auf, weil das Dimethylsulfit durch *reines Wasser* nicht, bzw. mit nur sehr geringer Geschwindigkeit verseift wird. Dafür muß aber bei dem Ester einer zweibasischen Säure der stufenweise Verlauf des Vorgangs berücksichtigt werden.

Es hat sich jedoch herausgestellt, daß die 2. Stufe mit sehr großer Geschwindigkeit verläuft, so daß bei der kinetischen Untersuchung nur die relativ langsame Reaktion der 1. Stufe in Erscheinung tritt. Die schnell verlaufende 2. Reaktion läßt sich an der momentan verlaufenden Ver-

seifung des methylschwefligsauren Natriums O:S(OR)(ONa) zeigen.[1]) Das Salz zersetzt sich in $^n/_{10}$-Salzsäure sofort unter lebhafter Schwefeldioxydentwicklung, aber auch in $^n/_{100}$-Natronlauge ergibt sich unmittelbar nach erfolgter Lösung des Estersalzes ein Titer, der der vollständigen Verseifung entspricht.[2])

Die schnelle Folgereaktion bei der Verseifung des Dimethylsulfits entspricht vollkommen den Beobachtungen, die A. Skrabal[3]) bei der Verseifung der Dialkylcarbonate gemacht hat. Angesichts der raschen Reaktion der zweiten Stufe liegt auch für die Sulfite die von Skrabal für die Carbonate diskutierte Auffassung nahe, diese Reaktion nicht als eigentliche Verseifung, sondern eher als einen intramolekularen Zerfall zu deuten:

Auf die sehr wesentlichen Unterschiede, die sich bei der langsamen 1. Stufe zwischen den Carbonaten und den Sulfiten ergeben, soll erst weiter unten näher eingegangen werden.

Der später geschilderte Gegensatz zwischen Methansulfon-säureester und Dialkylsulfiten bei präparativer Verwendung, die fehlende saure Verseifung des Methansulfonesters und schließlich die Beobachtung, daß Dimethylsulfit in $^n/_2$-Salzsäure bei Zimmertemperatur in kurzer Zeit Schwefeldioxyd entwickelt, hatten zu der bestimmten Erwartung geführt, daß für das Dimethylsulfit die Konstante

---

[1]) Das methylschwefligsaure Natrium ist aus Dimethylsulfit und der berechneten Menge Natriummethylat dargestellt. Bei dieser auf dem Wasserbad in wenigen Minuten erfolgten Umsetzung bilden sich auch geringe Mengen (etwa 2 Proc.) von methansulfosaurem Natrium, die natürlich bei der Berechnung des Endtiters zu berücksichtigen sind.

[2]) Aus den Beobachtungen von K. Schaefer, Z. a. Chem. **104**, 242 (1918), bei der beabsichtigten Untersuchung des UV-Spektrums von methylschwefligsaurem Natrium in wäßriger Lösung geht dieser unmeßbar rasche Umsatz ebenfalls hervor.

[3]) M. 38, 307 (1917).

der sauren Verseifung größer sein würde als die der alkalischen Verseifung. Es hat sich aber das umgekehrte Verhältnis herausgestellt. Für die Konstante der mit großer Geschwindigkeit verlaufenden *alkalischen Verseifung* ergibt sich als Mittelwert von 2 Meßreihen und auf die Konzentration $OH' = 1$ bezogen, der Wert $k = 13{,}37$, für die Konstante der *sauren Verseifung*, ebenfalls auf $H^{\cdot} = 1$ bezogen, der Wert $k = 1{,}30 \cdot 10^{-2}$. Die Angabe, daß die alkalische Verseifung der Dialkylsulfite auffallend schwierig vor sich geht, die auch in verschiedene Lehr- und Handbücher[1]) übernommen worden ist, muß demnach als völlig unzutreffend gestrichen werden.

In der folgenden Tabelle wird eine *Zusammenstellung der Verseifungskonstanten* in rein wäßriger Lösung, alkalischer Lösung ($OH' = 1$) und saurer Lösung ($H^{\cdot} = 1$) gegeben.

	Methansulfonsäure-methylester	Dimethylsulfit	Diäthylsulfat	Dimethylcarbonat[2])
H_2O	$2{,}98 \cdot 10^{-4}$	0	$1{,}55 \cdot 10^{-3}$	0
$H^{\cdot}$	0	$1{,}30 \cdot 10^{-2}$	0	0
$OH^{\cdot}$	$2{,}89 \cdot 10^{-2}$	13,37	$9{,}5 \cdot 10^{-3}$	5,4

Alle Werte gelten für 25°, mit Ausnahme von Diäthylsulfat, dessen Konstanten von R. Kremann[3]) bei 34° bestimmt worden sind. Der erwünschte Vergleich mit Dimethylsulfat ist erschwert, da Kremann über die alkalische Verseifung des Esters nichts berichtet. Der allgemeinen Erfahrung entsprechend werden die Werte des Methylderivates etwas größer als beim Äthylester sein, aber dafür bei der Vergleichstemperatur von 25° mindestens auf die Hälfte zurückgehen, so daß wenigstens ein Vergleich mit den anderen Werten der Tabelle der Größenordnung nach möglich ist. Ein näheres Eingehen auf die Einzelwerte erübrigt sich.

Die bei den Verseifungskonstanten zwischen den einzelnen Estern auftretenden Parallelen und Gegensätze zeigen sich auch im Verhalten der Ester bei *präparativer Verwendung*. Der *Methansulfonsäure-methylester* läßt sich als Alkylierungs-

[1]) Vgl. z. B. P. Karrer, Lehrbuch der organ. Chem. 1928, S. 113.
[2]) A. Skrabal, M. 38, 305 (1917). [3]) M. 28, 13 (1907).

mittel genau wie die *Dialkylsulfate* in wäßrig-alkalischer Lösung verwenden, Phenol und Benzoesäure werden mit guter Ausbeute methyliert. *Dialkylsulfite* sind als Alkylierungsmittel in *wäßrig-alkalischer* Lösung nicht anwendbar. Gerber[1]) hat zur Alkylierung Phenole in Natriumalkoholat gelöst und mit Dialkylsulfit umgesetzt. Die Versuche von Gerber sind von uns wiederholt und auch auf mehrwertige Phenole ausgedehnt worden. Es hat sich ergeben, daß man nicht auf Alkohole als Lösungsmittel beschränkt ist. Natriumphenolate lassen sich auch unter indifferenten Lösungsmitteln, wie Äther, Petroläther, Benzol, Toluol usw. umsetzen, wobei die Ausbeute an Phenoläthern mit dem Siedepunkt des betreffenden Lösungsmittels steigt.

Bei der Analogie zwischen Methansulfonester und Dialkylsulfat als Alkylierungsmittel sei auf die Parallele in ihrer relativ geringen Verseifung in alkalischer Lösung (vgl. Tabelle) hingewiesen. In der ungefähr 500-fach rascheren alkalischen Verseifung des Dialkylsulfits sehen wir den Grund, warum die Sulfite in wäßrig-alkalischer Lösung nicht als Alkylierungsmittel verwendbar sind. Auch die nur in ganz geringem Umfange eintretende Bildung von alkylsulfonsauren Salzen bei der Verseifung von Dialkylsulfit durch Alkali wird so verständlich, wenn man die oben erwähnte und experimentell gesicherte Deutung von Baggesgaard-Rasmussen, die sie als eine Alkylierung von Natriumsulfit durch restliches Dialkylsulfit, auffaßt unter diesem Gesichtspunkt betrachtet.

Die *Alkylierung der Phenole* durch Dialkylsulfite ist auch *ohne Verwendung von Alkali* oder eines Lösungsmittels möglich, wie sich am Phenol und β-Naphtol gezeigt hat. Die Ausbeuten sind aber selbst bei relativ langer Einwirkung recht gering bzw. überschreiten die z. B. beim β-Naphtol durch Einwirkung von Alkohol und Mineralsäuren[2]) erreichbaren Ausbeuten nur unwesentlich.

---

[1]) D.R.P. 214783; C. 1909, II, 1511.

[2]) C. Liebermann u. Hagen, B. 15, 1428 (1882); L. Gattermann, A. 244, 72 (1888).

Die Alkylierung in neutraler oder schwach saurer Lösung besitzt für Phenole kaum größere Bedeutung, wohl aber für *aliphatische Polyhydroxylverbindungen*. Denn die allgemein bekannten Schwierigkeiten bei der Alkylierung dieser Verbindungen hängen zweifellos mit der Tatsache zusammen, daß von diesen Verbindungen keine Alkaliderivate existieren, bei denen der Alkaligehalt der Zahl der rein schematisch durch Metall vertretbaren Hydroxyl-Wasserstoffatome entspricht. Nach der Beobachtung, daß mit Dialkylsulfiten eine Darstellung von Phenoläthern und Carbonsäure-estern (vgl. weiter unten) auch ohne Alkali möglich ist, wurde auf entsprechende Versuche mit aliphatischen Polyhydroxyl-Verbindungen viel Mühe verwandt. Das Ergebnis war vollkommen negativ. Zum Teil ist, wie z. B. bei der Cellulose, eine Einwirkung der Dialkylsulfite auch nach längerer Zeit und bei höherer Temperatur nicht merkbar, oder wenn z. B. beim Mannit eine Reaktion erfolgt, entsteht nicht der gewünschte Alkyläther, sondern schwefelhaltige Produkte, über deren Natur schon weiter oben berichtet worden ist.

Für die Prüfung der Alkylsulfite zur *Alkylierung am Stickstoff* ist Anilin als Beispiel benutzt worden. Es findet in der Wärme eine lebhafte Einwirkung statt und es entsteht begreiflicherweise ein Gemisch der verschiedenen Alkylierungsstufen. Durch Überschuß an Sulfit und genügend lange Reaktionsdauer läßt sich aber die Ausbeute an tertiärer Base steigern.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Verwendung von Dialkyl-sulfiten an Stelle der Sulfate als Alkylierungsmittel keine wesentlichen Vorteile bietet, solange man sich auf die Methyl- oder Äthylderivate beschränkt. Vorteile treten erst in Erscheinung, wenn man die höheren Alkyle, also etwa bis zum Amylrest, in Betracht zieht. Auch die höheren Ester der schwefligen Säure können leicht in guter Ausbeute erhalten werden, während die betr. Ester der Schwefelsäure nur schwer zugänglich sind und daher für diesen Verwendungszweck kaum in Frage kommen.

In Zusammenhang mit der Alkylierung von Anilin durch Dialkylsulfite wurde eine Reaktion beobachtet, die ein neuartiges Beispiel für den in der Literatur mehrfach beschriebenen *Übergang* der *Dialkylsulfite* in *Alkylsulfon-säureester* darstellt. Die Dialkylsulfite lagern sich, wenn sie mit

tertiären Aminen kurze Zeit auf etwa 100—140° erwärmt werden, in heftiger Reaktion zu den Alkylsulfonestern[1]) um, die mit dem angewandten tertiären Amin das entsprechende quaternäre Ammonsalz bilden. So entstehen aus Dimethylsulfit und Dimethylanilin bzw. Pyridin das Trimethyl-phenylammonium-methansulfonat (VII) bzw. das N-Methyl-pyridinium-methansulfonat (VIII):

VII $[C_6H_5.N:(CH_3)_3].O.S(O_2)CH_3$ VIII $[C_5H_5N.CH_3].O.S(O_2)CH_3$

Der Mechanismus der Reaktion ist zunächst noch vollkommen undurchsichtig. Bei der Einwirkung von Dimethylsulfit auf Dimethylanilin bei etwa 130° zerfällt ein Teil des angewandten Alkylsulfits unter Entwicklung von Schwefeldioxyd.[2]) Die beste Ausbeute an Methansulfonat wird erreicht, wenn auf 1 Mol. Base 2 Mol. Alkylsulfit kommen. Schlüsse lassen sich aus den stöchiometrischen Verhältnissen nicht ziehen, denn wenn auch bei einem Molverhältnis 1:1 die Ausbeute nur etwa 50 Proc. beträgt, so ist sie bei einem Verhältnis 1,1 Mol. Dimethylsulfit: 1 Mol. Base bereits 75 Proc. Auch die Untersuchung der Produkte, die aus den Dialkylsulfiten und Basen bei Zimmertemperatur entstehen, hat kaum zur Klärung beigetragen.

Aus einem Gemisch molarer Mengen Dimethylanilin und Dimethylsulfit krystallisiert nach mehreren Wochen eine geringe Menge einer Substanz aus, die sich in ihren Eigenschaften sehr von dem beschriebenen Methansulfonat unterscheidet; sie ist viel hygroskopischer, schmilzt unscharf etwa 60° niedriger und die Entwicklung von Schwefeldioxyd beim Übergießen mit verdünnter Salzsäure zeigt, daß noch ein Derivat des Dimethylsulfits vorliegt. Die analytischen Zahlen stimmen auf:

---

[1]) Frühere Versuche zur Umlagerung der symmetrischen Ester durch Erhitzen für sich allein sind stets erfolglos geblieben. Nach dem Erwärmen von Dimethylsulfit mit etwa 1,5 Mol Jodmethyl im Bombenrohr hatte Arbusow, C. 1909, II, 684, nur geringfügige Mengen an Methansulfonester erhalten. Durch Erhitzen von äthylschwefligsaurem Natrium mit 4 Mol Jodäthyl oder von Diäthylsulfit mit Jodkalium haben Rosenheim (vgl. Anmerkung 1, Seite 2) und Mitarbeiter nur das von A. Strecker, A. 148, 91 (1868) früher beschriebene Doppelsalz $4C_2H_5.SO_3Na + NaJ$ erhalten.

[2]) Vgl. dazu die Beobachtungen über die relativ große Temperaturbeständigkeit der Alkylsulfite S. 4.

1 Mol. Dimethylsulfit + 1 Mol. Dimethylanilin. Wir neigen aber weniger zu der Formulierung als Molverbindung, die vollkommene Unlöslichkeit in Äther auch bei längerer Extraktion spricht für das Vorliegen eines Salzes, für das dann ebenfalls die Formel eines quartären Salzes in Frage kommt: $[C_6H_5.N:(CH_3)_3].O.SO.OCH_3$ (IX). Es ist aber nicht gelungen, dieses Salz in das Methansulfonat (VII) umzulagern.

Beim Erwärmen entwickeln sich geringe Mengen Schwefeldioxyd, nach dem Erkalten hinterbleibt ein Öl, das später schmierig krystallin erstarrt, aber mit verdünnter Salzsäure noch Schwefeldioxyd entwickelt. Bei dem aus Pyridin und Dimethylsulfit bei Zimmertemperatur entstehenden Produkt sind die Verhältnisse vollkommen analog.

Weiter oben war bereits auf den Gegensatz zwischen den Alkylsulfaten und den Alkylsulfiten bei der Alkylierung von Phenolen hingewiesen worden, er wiederholt sich bei der *Anwendung der Sulfite zur Darstellung von Carbonsäureestern.* Durch Einwirkung von Dialkylsulfit auf die Natriumsalze der Säuren ist sie nicht möglich; weder in wäßriger oder alkoholischer Lösung noch mit den festen trocknen Natriumsalzen[1]) erfolgt eine Reaktion. Eine Darstellung der Carbonsäureester gelingt in der einfachsten Weise, wenn man in Gegenwart von einigen Tropfen Mineralsäure als Katalysator Dialkylsulfite auf die freien Carbonsäuren einwirken läßt. Beim Erwärmen bildet sich in kurzer Zeit unter gleichzeitiger stürmischer Entwicklung von Schwefeldioxyd der betreffende Ester:

a) $R_1.CO_2H + (RO)_2.SO = R_1.CO_2R + SO_2 + ROH.$

Nach der Bruttogleichung also eine Reaktion, die der häufig angewandten Darstellung von Säurechloriden aus Carbonsäuren und Thionylchlorid vollkommen entspricht:

b) $R_1.CO_2H + Cl_2.SO = R_1.COCl + SO_2 + HCl.$

Die Ausbeuten sind durchweg sehr gut, in vielen Fällen fast quantitativ.

Zur Erklärung des Reaktionsverlaufes möchten wir aber davon absehen, eine direkte Reaktion zwischen Carboxyl und Dialkylsulfit anzunehmen. Veranlaßt werden wir dazu durch folgende Tatsachen:

---

[1]) C. Graebe, A. 340, 246 (1905).

1. Die Esterbildung zeigt den beschriebenen schnellen Verlauf nur bei Zusatz geringer Mengen von Mineralsäuren als Katalysator. Ohne ihn erfolgt die den Reaktionsbeginn anzeigende Entwicklung von Schwefeldioxyd nur sehr langsam. Die Ausbeuten an Ester sind sehr gering und der Hauptteil der angewandten Carbonsäure kann unverändert zurückgewonnen werden.

2. Die Esterbildung tritt ferner nur ein bei Carbonsäuren, die durch Alkohol und Katalysator allein auch verestert werden können. Säuren, bei denen dies nicht der Fall ist, wie z. B. 2,4,6-Trinitrobenzoesäure, 2,4,6-Tribrombenzoesäure usw., lassen sich auch mit Hilfe von Dialkylsulfiten nicht verestern.

Den Verlauf der Reaktion stellen wir uns daher folgendermaßen vor: Es reagiert zunächst die zugesetzte Mineralsäure H.X mit dem Dialkylsulfit:

c) $OS.(OR)_2 + H.X = O{=}S\begin{matrix}O\,H\\ \cdots\\ OR\end{matrix} + R.X$

Die gebildete alkylschweflige Säure zerfällt in Schwefeldioxyd und Alkohol, der dann mit der zu veresternden Carbonsäure unter Mitwirkung des Katalysators in der üblichen Weise reagiert. Das durch die Veresterung gebildete Wasser wird sofort von Dialkylsulfit verbraucht:

d) $OS.(OR)_2 + H_2O = SO_2 + 2R.OH$,

d. h. es erfolgt ständig eine Nachbildung von Alkohol unter gleichzeitiger Entfernung des störenden Wassers. Das Estergleichgewicht wird so in einem extrem günstigen Sinne verschoben. Zur Stützung dieser Deutung sei noch das folgende angeführt:

Zum Ablauf der Gleichung d) ist es notwendig, daß der betreffende Ester sich in saurer Lösung schnell mit Wasser umsetzt, d. h. verseift wird. Die auf S. 9 gegegebene Zusammenstellung der alkalischen und sauren Verseifungskonstanten verschiedener Ester zeigt, daß bei den Dialkylsulfiten die saure Verseifung bereits bei 25° einen nicht geringen Wert besitzt. Ein relativ schneller

Umsatz der Sulfite mit Wasser bei höherer Temperatur ist also recht gut möglich. Andererseits werden die formal vollkommen gleichgebauten *Dialkylcarbonate* in saurer Lösung nicht verseift, ihre Verwendung nach Gleichung d) ist also nicht möglich. Bei der Nachprüfung zeigt sich nun in der Tat, daß eine analoge Reaktion:

$$e)\quad R_1.CO_2H + (RO)_2.CO = R_1.CO_2R + CO_2 + ROH$$

nicht eintritt.

Schließlich hat sich die Annahme, daß die Esterbildung nur auf einer Gleichgewichtsverschiebung durch Bindung des entstehenden Wassers beruht, auch auf andere Gleichgewichte übertragen lassen und hat sich dort bewährt, wir sehen darin eine weitere Stütze.[1])

Man kann nun die vorstehend beschriebene Esterdarstellung mit der alkylierenden Einwirkung der Dialkylsulfite auf Amine kombinieren, d. h. man läßt *Alkylsulfite* auf *Aminosäuren* einwirken. Es entstehen in sehr guter Ausbeute die entsprechenden Betaine in Form ihrer alkylsulfonsauren Salze. Über den Verlauf dieser Reaktion und über die dabei isolierten krystallinen Zwischenprodukte wird demnächst[2]) berichtet werden.

Versuchsteil.

Chlorsulfinsäure-methylester. $CH_3O.SO.Cl$.

In einem mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr versehenen Rundkolben werden 119 g frisch destilliertes Thionylchlorid[3]) (1 Mol) in Eis–Kochsalz gut gekühlt und unter Feuchtigkeitsausschluß 32 g Methylalkohol (1 Mol) eingetropft. Durchleiten eines lebhaften Stromes von getrocknetem Kohlendioxyd sorgt für die notwendige Rührung des Gemisches und für die möglichst weitgehende Entfernung der gebildeten Salzsäure. Nach

---

[1]) Vgl. A. **485**, 283 (1931).

[2]) Gemeinsam mit H. Wulkan.

[3]) Nach Meyer u. Schlegel [M. **34**, 569 (1913] über Leinöl destilliert.

beendetem Eintropfen des Methylalkohols wird das Einleiten von Kohlendioxyd noch einige Zeit fortgesetzt und der Rückstand im Vakuum bei etwa 60 mm destilliert; zwischen 35 und 36° gehen 56 g (50 Proc. Ausbeute) einer farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit über. Nach einer zweiten Destillation Siedep.$_{60}$ 35°.

0,1318 g Subst.: 0,0495 g CO_2, 0,0310 g H_2O. — 0,1555 g Subst.: 0,1940 g AgCl. — 0,1821 g Subst.: 0,3701 g $BaSO_4$.

$CH_3.O_2Cl.S$	Ber.	C 10,48	H 2,64	Cl 30,96	S 28,00
	Gef.	„ 10,24	„ 2,63	„ 30,86	„ 27,01.

$d_4^{18} = 1{,}4186$.

Der Chlorsulfinsäure-methylester ist nur beschränkt haltbar, der bei Zimmertemperatur relativ langsame Zerfall in Chlormethyl und Schwefeldioxyd geht beim Erwärmen sehr heftig vor sich. Mit Wasser momentane Zersetzung.

Chlorsulfinsäure-äthylester.

In entsprechender Weise aus Thionylchlorid und absolutem Äthylalkohol. Ausbeute 68 Proc. Siedep.$_{16}$ 32°, Siedep.$_{26}$ 41—42°.

0,1683 g Subst.: 0,1155 g CO_2, 0,0605 g H_2O. — 0,1284 g Subst.: 0,1442 g AgCl. — 0,1007 g Subst.: 0,1830 g $BaSO_4$.

$C_2H_5O_2ClS$	Ber.	C 18,67	H 3,92	Cl 27,58	S 24,94
	Gef.	„ 18,72	„ 4,02	„ 27,78	„ 24,96.

$d_4^{17} = 1{,}2826$.

Chlorsulfinsäure-isopropylester. Aus Thionylchlorid und Isopropylalkohol. Ausbeute 47 Proc. Siedep.$_{24,5}$ 34°.

0,1202 g Subst.: 0,1126 g CO_2, 0,0520 g H_2O. — 0,1194 g Subst.: 0,1201 g AgCl. — 0,1612 g Subst.: 0,2642 g $BaSO_4$.

$C_3H_7O_2ClS$	Ber.	C 25,25	H 4,95	Cl 24,87	S 22,49
	Gef.	„ 25,55	„ 4,84	„ 24,88	„ 22,51.

$d_4^{18} = 1{,}2005$.

Gegen Wasser beständiger als der Methyl- und Äthylester.

Dimethylsulfit. (I, R=CH_3).

Unter Verwendung der bei der Darstellung des Chlorsulfinsäure-methylesters beschriebenen Apparatur werden 238 g (2 Mol) technisches Thionylchlorid langsam in 140 g (4,4 Mol) käuflichen Methylalkohol bei fortwährendem Rühren

mit Kohlendioxyd eingetropft. Im Anfang wird das Reaktionsgefäß durch Wasserkühlung auf etwa 20° gehalten. Sobald der anfänglich lebhafte Umsatz abgeschwächt ist, wird schwach erwärmt (30—40°). Nach beendetem Eintropfen des Thionylchlorids muß einige Zeit zum Sieden erhitzt werden, bis die Salzsäureentwicklung fast aufgehört hat (nach etwa 2 Stunden).

Erfolgt zu starke Kühlung im Anfang der Reaktion (Eiswasser!) und ist die Innenrührung durch den Gasstrom zu schwach, so kann es zu einer Entmischung im Reaktionsgefäß kommen. Dies führt dazu, daß bei dem nachträglichen Erwärmen eine heftige Reaktion einsetzt, die gelegentlich den Stopfen mit Tropftrichter, Kühler usw. herausgeschleudert hat.

Das Reaktionsgemisch wird bei Normaldruck direkt fraktioniert. Siedep.$_{760}$ 124—127°. Ausbeute 155—165 g (70—75 Proc. d. Th.).

Die Ausbeute schwankt nur wenig und hängt von der Beschaffenheit des technischen Thionylchlorids ab. Vorherige Destillation des technischen Produktes steigert die Ausbeute nur um wenige Prozente.

Der konstant bei 126° übergehende Anteil ist analysenrein. Die für Dichte und Brechung gefundenen Werte:

$$d_4^{24} = 1{,}2073, \quad n_{H_\alpha}^{18,2} = 1{,}40791, \quad n_{H_\beta}^{18,2} = 1{,}41538, \quad n_{H_\gamma}^{18,2} = 1{,}42003,$$

$$n_D^{18,3} = 1{,}40988$$

stimmen mit denen von Strecker und Spitaler[1]) gut überein.

Diäthylsulfit. In entsprechender Weise aus Äthylalkohol und Thionylchlorid; Ausbeute 85 Proc. vom Siedep.$_{760}$ 158°.

n-Propylsulfit. Aus n-Propylalkohol und frisch destilliertem Thionylchlorid; Ausbeute 90 Proc., Siedep.$_{15}$ 89°, Siedep.$_{760}$ 192—192,5°.

n-Propylsulfit 26 Stunden unter Rückfluß erhitzt, zeigt keine wesentliche Veränderung. Das Gewicht nimmt kaum ab, eine Schwefeldioxydentwicklung ist nur sehr schwach. Durch Destillation können 75 Proc. an reinem Ester zurückgewonnen werden, daneben noch aus dem Vorlauf etwa 3 Proc. n-Propylalkohol.

Iso-propylsulfit. Ausbeute 33 Proc., Siedep.$_{20}$ 78°, Siedep.$_{758}$ 169,5 bis 170,5°.

n-Butylsulfit. Ausbeute 94 Proc., Siedep.$_{15}$ 114—115°.

0,1239 g Subst.: 0,2255 g CO_2, 0,1010 g H_2O. — 0,1811 g Subst.: 0,2198 g $BaSO_4$.

---

[1]) B. 59, 1754 (1926).

$C_8H_{18}O_3S$	Ber.	C 49,44	H 9,34	S 16,50
	Gef.	„ 49,64	„ 9,12	„ 16,57.

$d_4^{22} = 0{,}9944$, $n_{H_\alpha}^{10,6} = 1{,}43051$, $n_{H_\beta}^{10,8} = 1{,}43808$, $n_{H_\gamma}^{10,8} = 1{,}44268$, $n_D^{11,0} = 1{,}43244$.

Iso-amylsulfit. Ausbeute 72 Proc., Siedep.$_{15}$ 127—128°.

0,1526 g Subst.: 0,3010 g CO_2, 0,1330 g H_2O. — 0,1601 g Subst.: 0,1706 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{22}O_3S$	Ber.	C 53,99	H 9,98	S 14,43
	Gef.	„ 53,80	„ 9,75	„ 14,64.

$d_4^{16,2} = 0{,}97293$, $n_{H_\alpha}^{12,3} = 1{,}43547$, $n_{H_\beta}^{12,4} = 1{,}44315$, $n_{H_\gamma}^{12,4} = 1{,}44820$, $n_D^{12,5} = 1{,}43757$.

Cyclohexyl-sulfit. Aus Thionylchlorid und Cyclohexanol. Ausbeute 54 Proc., Siedep.$_{19}$ 182°.

0,1422 g Subst.: 0,3051 g CO_2, 0,1150 g H_2O. — 0,1485 g Subst.: 0,1423 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{22}O_3S$	Ber.	C 58,48	H 9,01	S 13,02
	Gef.	„ 58,52	„ 9,05	„ 13,16.

$d_4^{17,8} = 1{,}0974$, $n_{H_\alpha}^{13,7} = 1{,}48396$, $n_{H_\beta}^{13,7} = 1{,}49571$, $n_D^{13,7} = 1{,}4865$.

Diphenylsulfit. 128 g (1,1 Mol) technisches Phenolnatrium werden in einem mit Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen Rundkolben mit 500 ccm trockenem Äther aufgeschlämmt und unter Feuchtigkeitsausschluß und Umschwenken 60 g frisch destilliertes Thionylchlorid in 100 ccm Äther eingetropft. Eine Kühlung während der Reaktion ist nicht notwendig. Nach 3 Stunden wird das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und die ätherische Schicht nach dem Waschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser mit Kaliumcarbonat getrocknet. Der Ätherrückstand wird im Vakuum der Quecksilberpumpe destilliert. Siedep.$_{0,7}$ 143°, Siedep.$_{1,8}$ 152. Erhalten 40 g = 34 Proc. Farb- und geruchloses, stark lichtbrechendes Öl.

0,1123 g Subst.: 0,2535 g CO_2, 0,0418 g H_2O. — 0,1711 g Subst.: 0,1731 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{10}O_3S$	Ber.	C 61,50	H 4,30	S 13,70
	Gef.	„ 61,56	„ 4,17	„ 13,90.

$d_4^{20,2} = 1{,}2404$, $n_{H_\alpha}^{13,4} = 1{,}56899$, $n_{H_\beta}^{13,5} = 1{,}58833$, $n_D^{13,4} = 1{,}57441$.

Methyl-äthyl-sulfit. Frisch dargestellter Chlorsulfinsäureäthylester, gelöst in Schwefelkohlenstoff, wird langsam in eine Schwefelkohlenstofflösung der berechneten Mengen Methylalkohol und Pyridin getropft. Eine Kühlung ist

nicht notwendig. Das abgeschiedene Pyridinhydrochlorid wird durch Ausschütteln mit Wasser entfernt und die mit Äther verdünnte Schwefelkohlenstofflösung mit Kaliumcarbonat getrocknet. Das Fraktionieren geschieht unter Verwendung eines Widmer-Aufsatzes. Siedep.$_{769}$ 141,5°, Siedep.$_{20}$ 53°. $d_4^{18} = 1{,}1364$.

Farblose Flüssigkeit, Geruch ähnlich dem von Dimethylsulfit.

0,1194 g Subst.: 0,1272 g CO_2, 0,0719 g H_2O. — 0,1319 g Subst.: 0,2486 g $BaSO_4$.

$C_3H_8O_3S$	Ber.	C 29,01	H 6,50	S 25,82
	Gef.	„ 29,06	„ 6,74	„ 25,89.

$n_{H_\alpha}^{10,8} = 1{,}41417$, $n_{H_\beta}^{10,8} = 1{,}42159$, $n_{H_\gamma}^{10,8} = 1{,}42628$, $n_D^{10,8} = 1{,}41669$.

Umesterung der Dialkylsulfite.

Dimethylsulfit ⇌ *Diäthylsulfit.*

a) Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 22 g ($^1/_5$ Mol) *Dimethylsulfit*, 46 g (1 Mol) *Äthylalkohol* absolut und 0,1 ccm äthylalkoholischer Salzsäure (12 Proc.) auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt. Eine Entwicklung von Schwefeldioxyd ist nur schwach merkbar. Nach 12 Stunden wird mit Äther verdünnt, der Äther mit Sodalösung und Wasser gewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Beim Fraktionieren des Ätherrückstandes unter Verwendung eines Widmer-Aufsatzes wurden 12 g = 44 Proc. einer zwischen 150—157° übergehenden Fraktion erhalten. Dimethylsulfit Siedep.$_{760}$ 126°; Diäthylsulfit Siedep$_{760}$ 158°.

b) Bei der entsprechenden Behandlung von *Diäthylsulfit* mit *Methylalkohol* in saurer Lösung wurden 8 g einer zwischen 128 und 141° übergehenden Hauptfraktion erhalten. Methyl-äthyl-sulfit Siedepunkt$_{760}$ 141,5°.

c) In Gegenwart von Bariumcarbonat (2 g) bei sonst gleicher Behandlung wie unter a) und b) tritt keine Umesterung ein. Es werden 45 Proc. Dimethylsulfit und 80 Proc. Diäthylsulfit unverändert zurückgewonnen.

Methansulfonsäure-methylester (II).

Aus dem trocknen Silbersalz der Methansulfonsäure[1]) und Jodmethyl (10 Proc. Überschuß) durch mehrstündiges Erhitzen im Autoklaven auf 100°. Der Ester wird in Äther aufgenommen und der Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers zur Entfernung ge-

[1]) Zur Darstellung der Methansulfonsäure vgl. die Schweizer Patente 101817, 101818 und Zusatzpatente der Chem. Fabrik vorm. Sandoz, Basel (C. **1925**, II, 760).

ringer Jodmengen kurze Zeit mit Quecksilber behandelt. Ausbeute nach 2 maliger Destillation 67 Proc. Ester, Siedep.$_{26}$ 101—102°, Siedepunkt$_{753}$ 202—203°, $d_4^{21} = 1{,}2975$.

$$n_{H_\alpha}^{17,6} = 1{,}41384, \quad n_{H_\beta}^{17,6} = 1{,}42027, \quad n_D^{17,6} = 1{,}41576.$$

Kinetik der Verseifung von Estern der schwefligen Säure.

Die zu untersuchenden analysenreinen Ester werden in Glaskügelchen eingeschmolzen und in 500 ccm fassende Meßkolben aus Jenaer Glas mit der jeweilig zur Verwendung kommenden Lösung gebracht. Nach im Thermostaten erreichtem Temperaturausgleich wird das Kügelchen mit einem Glasstab zertrümmert: Nullpunkt der Messung. Pipettenproben von je 25 ccm. Die angegebene Zeit wird bis zum Zulauf des ersten Tropfens der Titrierlösung gerechnet. Zeitmessung bei den schneller ablaufenden Reaktionen durch Stoppuhr. *Indicator*: Phenolphtalein. $T = 25{,}0° \pm 0{,}06°$.

I. Methansulfonsäure-methylester.

a) 0,2659 g Ester in 500 ccm *Wasser*. $k_1 = \frac{1}{t} \ln \cdot \frac{a}{a - x}$.

Zeit (Min.)	ccm $^n/_{100}$-NaOH		$10^4 \cdot k_1$ [1])
	Gef.	Ber.	
84	0,30	0,30	2,997
130	0,46	0,46	2,978
1375	4,05	4,06	2,971
∞		12,07	
			Mittel: 2,982

b) 4,1504 g Ester in 500 ccm $^n/_{10}$-*Salxsäure* ($F = 1{,}1074$) $k_1 = \frac{1}{t} \ln \cdot \frac{a}{a - x}$.

Zeit (Min.)	ccm $^n/_{10}$-NaOH		$10^4 \cdot k_1$ [1])
	Gef.	Ber.	
0		27,69	
297	29,28	29,30	2,969
444	30,03	30,05	3,025
1054	32,83	32,82	3,049
∞		46,53	
			Mittel: 3,014

[1]) Wie auch in den folgenden Meßreihen nach der Schrittformel berechnet.

c) 0,5661 g Ester in 500 ccm $^n/_{50}$-*Natronlauge* (F = 0,9840). Zur kinetischen Formulierung vgl. S. 7 (Gl. 4).

Zeit (Min.)	ccm $^n/_{100}$-HCl			$10^5 \cdot k$	$10^5 \cdot k_2$
	Gef.	Ber. für k	Ber. für k_2		
0		49,20	49,20		
100	47,10	46,94	47,10	1,771	1,151
205	45,10	44,87	45,04	1,831	1,183
268	44,00	43,75	44,06	1,862	1,193
498	40,55	40,33	40,67	1,899	1,192
632	38,90	38,70	39,02	1,913	1,162
1246	33,50	33,47	33,53	1,957	1,127
1838	30,40	30,44	30,27	1,969	1,032
2658	27,65	27,89	27,55	2,147	1,134
∞		23,50	23,50		
			Mittel:	1,919	1,147

Die für eine angenommene, rein dimolekulare Reaktion berechnete Konstante k zeigt sehr scharf den von der Theorie gefordeten Gang.[1]) Die errechneten Werte für die zur Titration verbrauchten ccm Salzsäure lassen den Einfluß der vernachlässigten Wasserverseifung nicht so deutlich erkennen.

k_2 ist nach dem Newtonschen Näherungsverfahren berechnet[2]) unter Benutzung des Mittelwertes $k_1 = 2{,}982 \cdot 10^{-4}$ für die reine Wasserverseifung. Aus dem Mittelwert von $k = 1{,}919 \cdot 10^{-5}$ ist als Anfangswert für das Näherungsverfahren $k_2 = 1{,}0 \cdot 10^{-5}$ geschätzt worden mit dem Ergebnis, daß nach der 3. Annäherung keine Änderung der 4. Ziffer erfolgt.

Auf die Konzentration $OH' = 1$ bezogen, ergibt sich: $k_2 = 2{,}867 \cdot 10^{-2}$. Als Mittelwert einer zweiten Meßreihe ergibt sich: $k_2 = 2{,}917 \cdot 10^{-2}$. Daraus als Mittelwert für die Konstante der alkalischen Verseifung: $k_2 = 2{,}892 \cdot 10^{-2}$.

II. Dimethylsulfit.

Titration der schwefligen Säure acidimetrisch als zweibasische Säure mit Phenolphtalein als Indikator unter Zusatz von überschüssigem Bariumnitrat nach J. M. Kolthoff[3])

---

[1]) Vgl. S. 7. [2]) Vgl. Praetorius, M. 26, 24 (1905).
[3]) Z. a. Ch. 109, 69 (1920).

a) 0,2677 g Dimethylsulfit in 500 ccm *Wasser*. Je 25 ccm mit $^n/_{100}$-NaOH titriert.

Nach 24 Stunden war kein außerhalb der Fehlergrenze fallender Verbrauch an Alkali festzustellen.

b) Verseifung von *methylschwefligsaurem Natrium*:

Das Salz wird aus Dimethylsulfit und der berechneten Menge 5-proc. Natriummethylat erhalten. Aus absolutem Alkohol Schüppchen, die sich mit Wasser und verdünnten Säuren momentan unter Schwefeldioxydentwicklung zersetzen.

0,1277 g Subst.: 0,2552 g $BaSO_4$.

CH_3O_3SNa Ber. S 27,16 Gef. S 27,45.

Zur Prüfung auf einen Gehalt an methansulfonsaurem Natrium werden 12 g des Salzes mit 10-proc. Sodalösung gekocht, zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahiert. Aus dem Alkoholextrakt: 0,2 g (1,6 Proc.) feste Substanz mit einem Schwefelgehalt von 26,8 Proc., die aber mit verdünnter Salzsäure kein Schwefeldioxyd entwickelt, also als methansulfonsaures Natrium anzusprechen ist.

Von 0,4133 g Salz (98,4 Proc.) = 0,4067 g methylschwefligsaures Natrium in 500 ccm $^n/_{100}$-*Natronlauge* werden nach 3 Minuten (Zeitpunkt der erfolgten Lösung) 25 ccm mit $^n/_{100}$-Salzsäure titriert:

Verbraucht: 7,90 ccm $^n/_{100}$-HCl, während sich für den vollständigen Umsatz zum Natriumsulfit 7,78 ccm berechnen.

c) 0,2707 g *Dimethylsulfit* in 500 ccm $^n/_{100}$-*Natronlauge*. ($F = 0{,}9834$).

Da Ester und Alkali in äquivalenten Mengen: $k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$.

Zeit	ccm $^n/_{100}$-HCl		$10^3 \cdot k$
	Gef.	Ber.	
0		24,58	
2′ 20″	18,80	18,80	5,361
4′ 20″	15,70	15,65	5,252
6′ 20″	13,40	13,40	5,467
8′ 50″	11,40	11,36	5,237
11′ 55″	9,60	9,56	5,334
15′ 50″	7,90	7,96	5,723
20′ 55″	6,55	6,54	5,132
31′	4,80	4,83	5,520
55′ 20″	2,95	2,96	5,260
130′ 44″	1,35	1,35	5,328
∞		0	
		Mittel:	5,361

Auf $OH' = 1$ bezogen: $k = 13{,}40$. Als Mittelwert einer 2. Meßreihe: $k = 13{,}33$. Daraus als Mittelwert für die Konstante der alkalischen Verseifung: $k = 13{,}37$.

d) 2,3218 g *Dimethylsulfit* in 500 ccm $^n/_{10}$-*Salzsäure*. ($F = 1{,}112$).

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a - x} .$$

Zeit	ccm $^n/_{10}$-NaOH		$10^3 \cdot k$
	Gef.	Ber.	
0		27,79	
20	28,30	28,33	1,225
50	29,12	29,11	1,355
86	30,03	30,02	1,311
253	33,72	33,69	1,305
374	35,94	35,89	1,309
494	37,77	37,76	1,272
1132	44,03	44,01	1,301
∞		48,87	
			Mittel: 1,297

Auf $H' = 1$ bezogen: $k = 1{,}297 \cdot 10^{-2}$. Als Mittelwert einer 2. Meßreihe: $k = 1{,}294 \cdot 10^{-2}$. Daraus als Mittelwert für die Konstante der *sauren Verseifung*: $k = 1{,}295 \cdot 10^{-2}$.

Alkylierung von Phenolen mit Dialkylsulfiten.

Die Natriumverbindungen vom Phenol, o-Nitrophenol und β-Naphtol werden unter Toluol mit etwa 1,1 Mol. Dialkylsulfit einige Stunden erwärmt. Durch alkalische Wasserdampfdestillation werden isoliert:

80 Proc. Anisol, 88 Proc β-Naphtol-methyläther, 85 Proc. o-Nitroanisol, 88 Proc. Phenol-propyläther, 55 Proc. Phenol-iso-amyläther.

Bei der Alkylierung der Natriumverbindungen von zweiwertigen Phenolen mit 3 Mol Dimethylsulfit in methylalkoholischer Lösung werden neben geringen Mengen Mono-Äthern und unverändertem Ausgangsmaterial erhalten:

89 Proc. Brenzkatechin-dimethyläther, 76 Proc. Resorzin-dimethyläther, 80 Proc. Hydrochinon-dimethyläther.

Eine Alkylierung der Phenole selbst durch 24stündiges Erwärmen mit Dialkylsulfit unter Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure oder alkoholischer Salzsäure als Katalysator liefert z. B.:

9,3 Proc. Anisol, 37 Proc. β-Naphtol-methyläther und 63 Proc. β-Naphtol-äthyläther.

Alkylierung von Anilin

1 Mol. Anilin mit 3 Mol. Dialkylsulfit einige Stunden unter Rückfluß erhitzt:

96 Proc. *Di-methyl*-anilin,
52 Proc. *Di-äthyl*-anilin, 31 Proc. Mono-äthyl-anilin,
38 Proc. *Di-n-propyl*-anilin, 44 Proc. Mono-propyl-anilin,
15 Proc. *Di-iso-amyl*-anilin, 74 Proc. Mono-amyl-anilin.

Bei der Trennung der Alkylierungsprodukte mit Benzolsulfochlorid und p-Toluolsulfochlorid sind die folgenden bisher nicht in der Literatur erwähnten Anilide isoliert worden:

Benzolsulfosäure-äthyl-anilid: Farb- und geruchloses, zähflüssiges Öl, das auch nach wochenlangem Stehen und gelegentlichem Einkühlen in Aceton-Kohlensäure nicht krystallisiert, sich aber durch Destillation im hohen Vakuum reinigen läßt. Siedep.$_{1,5}$ 188,5°.

0,1304 g Subst.: 0,3080 g CO_2, 0,0680 g H_2O. — 0,1342 g Subst.: 0,1205 g $BaSO_4$. — 0,1503 g Subst.: 7,3 ccm N_2 (23°, 753 mm).

$C_{14}H_{15}O_2NS$	Ber.	C 64,32	H 5,79	S 12,28	N 5,36
	Gef.	„ 64,42	„ 5,84	„ 12,33	„ 5,55.

$d_4^{21} = 1{,}1943$ $\quad n_D^{16,3} = 1{,}57537.$

p-Toluolsulfosäure-isoamyl-anilid: aus Alkohol seidenglänzende, farblose Schuppen, die bei 74° sintern und zwischen 76° und 77° schmelzen.

0,1225 g Subst.: 0,3075 g CO_2, 0,0819 g H_2O. — 0,1224 g Subst.: 0,0894 g $BaSO_4$, 0,2116 g Subst.: 7,8 ccm N_2 (17°, 753 mm).

$C_{18}H_{23}O_2NS$	Ber.	C 68,09	H 7,31	S 10,11	N 4,42
	Gef.	„ 68,46	„ 7,48	„ 10,04	„ 4,30.

Trimethyl-phenyl-ammonium-methansulfonat (VII).

a) *Aus Dimethylanilin und Dimethylsulfit:* In einem mit Steigrohr versehenen Rundkolben (300 ccm) werden 12,1 g Dimethylanilin ($^1/_{10}$ Mol.) mit 22 g Dimethylsulfit ($^1/_5$ Mol.) im Ölbad auf 135—140° erhitzt. Nach etwa $^1/_2$ stündigem Erwärmen beginnt eine lebhafte Entwicklung von Schwefel-

dioxyd, die nach einiger Zeit fast aufhört. Das noch warme Reaktionsgemisch krystallisiert nach 2 Stunden spontan unter Wärmeentwicklung zu einem festen Kristallkuchen. Ausbeute: 22,9 g = 99 Proc., bezogen auf Dimethylanilin. Das Salz wird mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Große, derbe Nadeln. Schmelzp. 188—189°.

0,1200 g Subst.: 0,2282 g CO_2, 0,0800 g H_2O. — 0,2023 g Subst.: 10,9 ccm N_2 (20°, 754 mm). — 1217 g Subst.: 0,1223 g $BaSO_4$.[1])

$C_{10}H_{17}O_3NS$	Ber.	C 51,90	H 7,41	N 6,06	S 13,87
	Gef.	„ 51,88	„ 7,46	„ 6,23	S 13,80.

Werden auf 1 Mol Dimethylanilin nur 1 Mol oder 1,1 Mol Dimethylsulfit angewandt, beträgt die Ausbeute nur 48 Proc. bzw. 75 Proc.

b) Aus *Dimethylanilin und der berechneten Menge Methansulfonsäure-methylester* bei Zimmertemperatur. Nach 30 Minuten spontane Krystallisation. Schmelzp. 188—189°.

0,2930 g Subst.: 12,4 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4. Gef. N 5,93.

Die Abspaltung von Dimethylanilin ist nach 24-stündigem Erwärmen mit 12 Proc. Kalilauge nur unvollständig (55 Proc.); nach 5-stündigem Kochen mit 5 Proc. Natriummethylat aber quantitatv (isoliert: 96,5 Proc. Dimethylanilin).

Beim Stehenlassen von molaren Mengen Dimethylanilin und Dimethylsulfit bei Zimmertemperatur bilden sich nach einigen Wochen derbe, schwach gelbliche Krystalle in etwa 10 Proc. Ausbeute. Die Substanz ist sehr hygroskopisch, in Alkohol leicht löslich, so daß ein Umkrystallisieren aus Alkohol nicht möglich ist. Zur Reinigung daher fein zerrieben im Soxhleth mit Äther extrahiert. Der Schmelzpunkt ist vollkommen unscharf. Bei 90° Sinterbeginn, 120—121° trübe Schmelze. Mit verdünnter Salzsäure entwickelt sich Schwefeldioxyd.

0,2485 g Subst.: 10,6 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4.

$C_{10}H_{17}O_3NS$ Ber. N 6,06, Gef. N 5,98.

Eine Überführung dieses Produktes in das Trimethyl-phenyl-ammonium-methansulfonat durch Erhitzen auf 135° (vgl. unter a) gelingt nicht. Zurückgewonnen wird ein Öl, das später erstarrt. Die Krystalle zeigen die gleichen Eigenschaften wie das Ausgangsmaterial.

---

[1]) Bei der Analyse von Derivaten der Methansulfonsäure werden nach der Methode von Carius ständig zu niedrige Schwefelwerte gefunden. Zur vollständigen Oxydation ist nach S. Gabriel [B. 22, 1154 (1889)] das Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat notwendig.

N-Methyl-pyridinium-methansulfonat (VIII).

Aus 1 Mol Pyridin und 2 Mol Dimethylsulfit durch Erwärmen im Ölbad. Schwefeldioxydentwicklung bereits bei 90° und schnelle spontane Krystallisation unter starker Wärmeentwicklung. Rotgefärbte[1]), derbe Krystalle, sehr hygroskopisch, in Alkohol sehr leicht löslich. Aus Amylalkohol: 114° Sintern, 117—118° Schmelzen. Durch wäßrige Säuren wird die Substanz nicht angegriffen.

0,1023 g Subst.: 0,1668 g CO_2, 0,0522 g H_2O. — 0,2165 g Subst.: 13,9 ccm N_2 (22°, 752 mm). — 0,1428 g Subst.: 0,1762 g $BaSO_4$.

$C_7H_{11}O_3NS$	Ber.	C 44,41	H 5,86	N 7,41	S 16,95
	Gef.	„ 44,48	„ 5,71	„ 7,35	„ 16,95.

Durch Stehenlassen von Dimethylsulfit und Pyridin in molaren Mengen bei Zimmertemperatur bilden sich nach 24 Stunden in geringer Ausbeute hellgelbe Krystalle, die nach dem Auswaschen mit Äther zwischen 104 und 107° schmelzen und mit verdünnter Salzsäure Schwefeldioxyd entwickeln.

0,1639 g Subst.: 8,8 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4. — 0,1236 g Subst.: 0,1470 g $BaSO_4$.

$C_7H_{11}O_3NS$ Ber. N 7,41 S 16,95 Gef. N 7,52 S 16,34.[2])

Eine Überführung dieses Körpers in das Methansulfonat ist ebenfalls nicht gelungen.

Darstellung von Carbonsäureestern mit Hilfe von Dialkylsulfiten.

1 Mol. einer Carbonsäure wird mit 1,1 Mol. Dialkylsulfit — bei Dicarbonsäuren mit 2,2 Mol. — unter Zusatz einer geringen Menge Mineralsäure (einige Tropfen konz. Schwefelsäure oder einige Blasen Salzsäure-Gas) unter Rückfluß erwärmt. Nach wenigen Minuten setzt die den Reaktionsbeginn anzeigende lebhafte Entwicklung von Schwefeldioxyd ein, die nach etwa 30 Minuten stark abgeschwächt ist. Das Erwärmen wird noch 1—2 Stunden fortgesetzt, bis die Gasentwicklung fast aufhört. Die Isolierung des Esters geschieht in der üblichen Weise. Erhalten an reinem Ester:

---

[1]) Vgl. dazu die Beobachtungen von A. Hantzsch, B. **44**, 1804 (1911) beim N-Methyl-Pyridinium-jodid.

[2]) Der etwas zu niedrige Schwefelwert ist durch die Abspaltung von Schwefeldioxyd bedingt, da sich die Substanz schon vor dem Zuschmelzen des Bombenrohres zersetzt.

Benzoesäure-äthylester 96 Proc., Benzoesäure-n-butylester 86 Proc., p-Brombenzoesäure-äthylester 95 Proc., Zimtsäure-äthylester 86 Proc., Crotonsäuremethylester 82 Proc., Bernsteinsäure-diäthylester 90 Proc., Glutarsäure-diäthylester 81 Proc., und Salol (aus Salicylsäure und Diphenylsulfit) 65 Proc.

Bei entsprechenden Versuchen mit Dialkyl-carbonat[1]) tritt keine Esterbildung ein. Das Dialkylcarbonat kann unverändert fast quantitativ zurückgewonnen werden. Der Unterschied zwischen den Carbonaten und den Sulfiten zeigt sich sofort, da eine Kohlendioxydentwicklung vollkommen ausbleibt.

[1]) Vgl. die entsprechenden Versuche in A. 485, 283 (1931).

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule zu Breslau unter der Leitung von Herrn Privat-Dozenten Dr. phil. W. Voss ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Dr. W. Voss für die Anregung zu dieser Arbeit und den mir jederzeit gern gewährten Rat während der Durchführung meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ferner erlaube ich mir, Herrn Professor Dr. F. Straus für das mir stets bewiesene Interesse herzlichst zu danken.

Lebenslauf

Ich, Erich Blanke, wurde am 21. Juli 1901 in Frankfurt (Oder) als Sohn des Kaufmanns Albert Blanke geboren, besuchte das Reform-Realgymnasium (Oberschule) daselbst und legte im Herbst 1920 die Reifeprüfung ab. Im Winter-Semester 1920 studierte ich an der Technischen Hochschule in Charlottenburg und ging Sommer-Semester 1921 nach Breslau. Das Diplom-Vorexamen bestand ich im Herbst 1925, die Diplom-Hauptprüfung im Februar 1929.